

# ROBERT W. STROZIER, P.L.L.C.

A FIRM SPECIALIZING IN INTELLECTUAL PROPERTY LAW INCLUDING  
PATENT, TRADEMARK, COPYRIGHT, TRADE SECRET LAW,  
UNFAIR COMPETITION AND RELATED MATTERS

2925 BRIARPARK DRIVE  
SUITE 930  
HOUSTON, TEXAS 77042  
713.977.7000  
713.977.7011/FAX  
EMAIL: RWSTROZ@FLASH.NET

## FACSIMILE TRANSMITTAL

TO: Kevin Krueger  
OF: USPTO  
FAX: 103.872.9602  
PHONE: \_\_\_\_\_  
PAGES: 3 INCLUDING THIS COVER SHEET.  
DATE: 10-16-01

THIS FACSIMILE CONTAINS ATTORNEY-CLIENT COMMUNICATIONS. IF YOU  
ARE NOT THE DESIGNATED RECIPIENT, PLEASE CALL ME AND I WILL  
INSTRUCT YOU ON THE PROPER METHOD OF DESTROYING THE  
COMMUNICATION.

IF YOU HAVE ANY QUESTIONS OR COMMENTS, PLEASE CONTACT ME.

VERY TRULY YOURS,

*Sandy S. Strozier*  
ROBERT W. STROZIER

Docket No: 99019/02 PCT  
PCT US01 / 04151

BEST AVAILABLE COPY

From the desk of...

Sandy

REPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

1<sup>re</sup> ADDITION  
AU BREVET D'INVENTION  
N° 1.189.129  
P.V. n° 800.781  
Classification internationale N° 76.056  
C 23 /

Procédé et compositions pour la protection des métaux et alliages contre la corrosion par l'hydrogène sulfuré.

M. MICHEL, LOUIS-JULIEN BERNARD résidant en France (Seine).

(Brevet principal pris le 22 août 1957.)

Demandée le 22 juillet 1959, à 14<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>, à Paris.

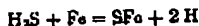
Délivrée par arrêté du 31 juillet 1961.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 36 de 1961.)

(Certificat d'addition dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente addition vise plus particulièrement la corrosion des métaux ferreux par l'hydrogène sulfuré, et notamment un type de corrosion fondamentalement différent de l'action corrosive qui se traduit par l'attaque chimique des métaux ferreux.

On a remarqué en effet qu'il se produisait, sous l'action de l'hydrogène sulfuré sur les métaux ferreux, une action corrosive fissurante résultant du cheminement inter-granulaire de l'hydrogène atomique provoqué par la réaction :



L'hydrogène atomique 2 H qui se forme, au lieu de se dégager, est absorbé dans le métal.

Ce phénomène se traduit, dans la pratique, par des fissurations dans le métal, fissurations qui peuvent amener des ruptures d'autant plus facilement que ce métal est soumis à un taux de travail plus élevé.

A un degré moindre, on peut observer à la surface du métal des « soufflures ».

De toute manière, cette corrosion, à la différence de la corrosion chimique superficielle, ne s'accompagne pas de perte sensible de matière.

Au contraire, la corrosion du fer, par exemple, en milieu acide, résulte directement de l'oxydation superficielle du fer, qui se traduit par une perte de matière sur le métal et s'effectue suivant la réaction générale :



avec formation de composés ferreux.

Les inhibiteurs utilisés pour combattre cette cor-

1 - 41494

rosion fissurante sont les mêmes que ceux indiqués dans le brevet principal, à savoir : des sels d'acide phosphorique, soit minéraux (phosphate de chrome par exemple), soit organiques (phosphate d'ammoniac par exemple).

La concentration et la mise en œuvre de ces inhibiteurs sont celles indiquées dans le brevet principal.

Le milieu corrosif indiqué dans ce dernier demeure également inchangé.

On donnera ci-après quelques exemples de mise en œuvre de cette addition.

Exemple 1. — Des flacons de verre de 10 litres de capacité sont remplis au 1/5 d'eau ordinaire. On sature cette eau d'hydrogène sulfuré provenant d'un appareil de Kipp. L'air surmontant le liquide est chassé par un excès d' $\text{H}_2\text{S}$ . Des tubes en acier doux poli de dimensions : 30 mm de diamètre, 150 mm de longueur et 1 mm d'épaisseur, sont introduits dans le liquide, leur axe étant parallèle à la surface du liquide et situé à 65 mm de cette surface.

L'expérience dure une semaine, la température est de  $20^\circ\text{C} \pm 2$ . A la fin de l'essai, on brosse les éprouvettes et on observe les « soufflures » éventuellement formées.

Dans cet exemple, l'eau saturée d'hydrogène sulfuré n'a pas été additionnée d'inhibiteur dans un premier essai-témoin. Puis dans les autres essais, on a additionné cette eau de divers inhibiteurs conformes à l'invention, à des doses croissantes.

On a obtenu alors le tableau ci-après dans lequel chacune des cinq colonnes de chiffres indique le nombre des soufflures visibles à l'œil nu :

(Voir tableau page suivante)

Prix du fascicule : 1 NF

BEST AVAILABLE COPY

[76.056/1.189.129]

- 2 -

Nature de l'inhibiteur	Doses de l'inhibiteur utilisées				
	0	5 p. p. m.	10 p. p. m.	50 p. p. m.	120 p. p. m.
Phosphate de xylidine.....	152	0	0	0	0
Phosphate d'isopropylamine.....	152	127	43	1	0
Phosphate de chrome.....	152	0	0	0	0
Phosphate trialkyle.....	153	1	0	0	0

Comme on le voit, l'efficacité de l'inhibiteur utilisé se mesure à la concentration minimum pour laquelle il supprime quantitativement les soufflures.

Les soufflures visibles à l'œil nu ont des dimensions comprises entre 1/10 de millimètre et 2 millimètres.

**Exemple 2.** — On fait circuler une solution de  $H_2S$  saturée dans l'eau à 70°C en circuit fermé à l'aide d'une pompe en caoutchouc. Dans le liquide, qui circule à la vitesse de 15 cm/s, on expose une éprouvette en acier doux de 30 cm<sup>2</sup> poli.

L'expérience dure deux heures et demie.

Dans la première expérience, on ne met pas d'inhibiteur dans la solution.

Dans la deuxième expérience, on ajoute 20 p.p.m. de phosphate de xylidine.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Essai à blanc.....	27 soufflures
Essai avec 20 p. p. m. de phosphate de xylidine.....	0 soufflures

**Exemple 3.** — Des éprouvettes cylindriques de traction en acier recuites, de section 3 mm, sont soumises à des contraintes correspondant à 90 % de la limite élastique en présence d'hydrogène sulfuré humide. La fragilité à l'hydrogène de l'acier est mesurée par le temps au bout duquel se pro-

duit la rupture de l'éprouvette. On a trouvé :

Acier 30 CD 4 :

Sans inhibiteur.....	9 à 30'
Avec 10 p. p. m. de phosphate de xylidine.....	9 h

Acier N 80 :

Sans inhibiteur.....	15 h
Avec 200 p. p. m. de phosphate d'isopropylamine.....	45 h

#### RÉSUMÉ

Première addition au brevet français n° 1.189.129 du 22 août 1957, caractérisée par ce fait que les mêmes inhibiteurs (sels d'acide phosphorique, minéraux ou organiques), utilisés aux mêmes concentrations et mis en œuvre comme indiqué au brevet principal, avec le même milieu corrosif, protègent les métaux ferreux contre la corrosion favorisée par l'hydrogène sulfuré qui provoque normalement un abîmement inter-granulaire de l'hydrogène atomique se formant et absorbé dans le métal.

MICHEL, LOUIS-JULIEN BERNARD

Par procuration :

D. MALFROY, J. COUVAT-DEWINTER & R. CHATELAIN